

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-197377
(43)Date of publication of application : 11.07.2003

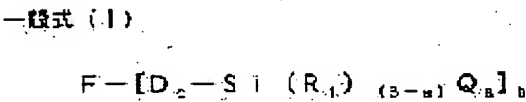
(51)Int.Cl. H05B 33/22
C08G 77/52
C09K 11/06
H05B 33/14
// C07F 7/18

(21)Application number : 2002-266704 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD
(22)Date of filing : 12.09.2002 (72)Inventor : NUKADA KATSUMI
YAMADA WATARU

(30)Priority
Priority number : 2001320511 Priority date : 18.10.2001 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element capable of being driven by a low voltage with high light emitting efficiency and provided with good heat resistance for maintaining stable light emitting characteristics for a long time and to form the organic electroluminescent element of a lamination by application of a solution.
SOLUTION: This organic electroluminescent element is provided with one or more organic thin film layers formed on the substrate surface to be held between a positive electrode and a negative electrode. In the organic thin film layers, at least one layer is formed of a cross-linking hardened film including a compound having a substituent silicon group with a hydrolytic group or its derivative. At least one of the compounds having a substituent silicon group with the hydrolytic group is shown by following general formula 1.



LEGAL STATUS
[Date of request for examination] 24.08.2005
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-197377

(P2003-197377A)

(43)公開日 平成15年7月11日(2003.7.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマート [*] (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	D 3K007
C08G 77/52		C08G 77/52	4H049
C09K 11/06	680	C09K 11/06	680 4J035
	690		690
H05B 33/14		H05B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-266704(P2002-266704)

(22)出願日 平成14年9月12日(2002.9.12)

(31)優先権主張番号 特願2001-320511(P2001-320511)

(32)優先日 平成13年10月18日(2001.10.18)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 額田 克己

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 山田 渉

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期間に亘って安定な発光特性を維持することができる、有機電界発光素子を提供することである。さらに、その有機電界発光素子を、溶液塗布による積層で得ることである。

【解決手段】 基板表面に、陽極及び陰極により挟持され形成された1層または2層以上の有機物薄膜層を有する有機電界発光素子において、該有機物薄膜層のうち、少なくとも1層が、加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物またはその誘導体を含む架橋硬化膜からなる層であり、かつ、当該加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物の少なくとも1つが、下記一般式

(I)で表される化合物であることを特徴とする有機電界発光素子である。

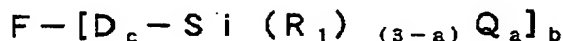
【化1】

一般式(I)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面に、陽極及び陰極により挟持され形成された1層または2層以上の有機物薄膜層を有する有機電界発光素子において、該有機物薄膜層のうち、少なくとも1層が、加水分解性を有する置換ケイ素基を持つ化合物またはその誘導体を含む架橋硬化膜からなる一般式(Ⅰ)



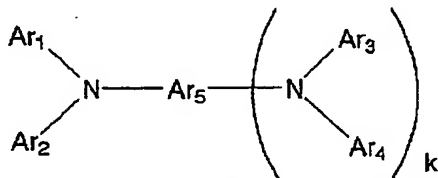
(式中、Fは光機能性化合物から誘導される有機基を表す。Dは2価の連結基を表す。R₁は水素、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基を表し、Qは加水分解性基を表す。aは1または2、bは1～4の整数、cは0または1である。)

【請求項2】 前記加水分解性を有する置換ケイ素基を持つ化合物の全てが、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記一般式(Ⅰ)で表される化合物またはその誘導体の、光機能性化合物から誘導される有機基Fが、下記一般式(Ⅱ)で表される化合物から誘導される有機基であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化2】

一般式(Ⅱ)



(式中、Ar₁～Ar₄は、それぞれ独立に置換若しくは未置換のアリール基を表し、Ar₁とAr₂、並びにAr₃とAr₄はそれぞれ環を形成してもよく、Ar₅は、置換若しくは未置換のアリール基またはアリーレン基を表す。但し、Ar₁～Ar₄のうち1～4個は、前記一般式(Ⅰ)中の-D-Si(R₁)_(3-a)Q_aで表される結合基と結合可能な結合手を有する。kは0または1である。)

【請求項4】 前記有機物薄膜層として、前記加水分解性を有する置換ケイ素を持つ化合物またはその誘導体を含む架橋硬化膜からなる層を、2層以上有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機物薄膜層を有

する層であり、かつ、前記加水分解性を有する置換ケイ素基を持つ化合物の少なくとも1つが下記一般式(Ⅰ)で表される化合物であることを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

する有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 薄膜型の電界発光(以下、「EL」という場合がある。)素子としては、無機材料のⅡ-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、1)交流駆動が必要である(一般に50～1000Hz)、2)駆動電圧が高い(一般に200V程度)、3)フルカラー化が困難で、特に青色発光に問題がある、4)周辺駆動回路のコストが高い、という問題点を有している。

【0003】これに対し、有機化合物を発光層等とした有機EL素子は、駆動電圧を大幅に低減できることに加え、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子として研究開発がなされている。特に、電極種の最適化により、電極からのキャリア注入効率を高め、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた積層構造の有機EL素子の開発(例えば、非特許文献1参照)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して、発光効率の大幅な改善がなされた。

【0004】また、デバイス寿命を延ばすために種々の材料探索もなされ、例えば正孔注入層の材料としては、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(例えば、特許文献1参照)、スターバースト型芳香族トリアミン(例えば、特許文献2参照)、ヒドラゾン化合物(例えば、特許文献3参照)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(例えば、特許文献4参照)、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-*p*-トリルアニリンなどが開発され、実用特性に近づいている。さらに、上記のような低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いたEL素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に、低分子の発光材料と

電子移動材料とを混合した素子の開発も行われている。

【0005】有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。

【0006】前記有機EL素子開発の最大の課題は、駆動時の長寿命化である。駆動時に問題となる現象としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分（ダークスポット）の発生等が挙げられる。これらの発生原因は、いくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化（または凝集）等に起因すると考えられている。

【0007】ところで、有機EL素子の材料としては、従来、有機低分子化合物やオリゴマーを真空蒸着して用いる場合が多かったが、これらは耐熱性が低く、その改良が求められていた。これに対し、前記有機低分子化合物のポリマー化により、熱的な安定性を向上させ、結晶化等による欠陥の発生を防ぐことを目的として、特定構造のポリマーを用い、耐熱性を改良することも試みられている。

【0008】さらに、上記ポリマー等を三次元架橋し、より高い耐熱性を付与する検討もなされており、アルコキシシリル基を有する化合物を、ゾルゲル法により加熱硬化させることが開示されている（例えば、特許文献5及び6、非特許文献2～4参照）。

【0009】

【特許文献1】特開昭63-295695号公報

【特許文献2】特開平4-308688号公報

【特許文献3】特開平4-320483号公報

【特許文献4】特開平4-220995号公報

【特許文献5】特開平9-279135号公報

【特許文献6】特開2000-80167号公報

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 51, 913, (1987)

【非特許文献2】第56回応用物理学会年会予稿集, Vol. 3, 1031頁(1995)

【非特許文献3】Adv. Mater., 11, No. 2 (1999)

【非特許文献4】Adv. Mater., 11, No. 9 (1999)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記ゾルゲル法による一般式(1)

*り加熱硬化した膜は、耐熱性に優れるのみならず、従来の有機材料では接着性が乏しい、ITOなどの無機導電膜との接着性にも優れ、正孔あるいは電子注入層としても非常に有効である。また、アルコール等ポリマーを溶解しない溶剤による塗布が可能であるため、低分子、あるいはポリマー表面への積層塗布も容易であるという特徴を有する。しかしながら一方で、縮合時に発生する水分子を膜中から完全に除去することが困難であり、長期の使用において、膜中の水分による電極の腐食が発生しやすいという課題があった。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期間に亘って安定な発光特性を維持することができる、有機電界発光素子を提供することを目的とする。さらに、その有機電界発光素子を、溶液塗布による積層で得ることを目的とする。

【0012】

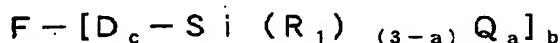
【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の問題点を解決し、高温において安定な発光特性を維持できる有機EL素子を提供するべく鋭意検討した結果、ゾルゲル法により加熱硬化した膜中に存在する水分子は、残存シラノール基(-SiOH)による水分の吸着、あるいは、残存シラノール基同士の脱水反応が、徐々に進行することによる水分の発生に原因があり、これがシラノール基を有するSi基の構造に起因することを突き止めた。すなわち、トリアルコキシシリル基を用いた場合には、1つのSiに3つのOH基が結合した構造となり、架橋反応後もシラノール基の残存が起こりやすい。これに対し、下記一般式(1)で表される化合物を用いることで、絶対的なシラノール基数を減らすことができると共に、R₁により架橋硬化膜に疎水性を付与できるため、水分の吸着を減じることができ、前記課題を解決できることを見出した。

【0013】具体的に、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。すなわち、

<1> 基板表面に、陽極及び陰極により挟持され形成された1層または2層以上の有機物薄膜層を有する有機電界発光素子において、該有機物薄膜層のうち、少なくとも1層が、加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物またはその誘導体を含む架橋硬化膜からなる層であり、かつ、前記加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物の少なくとも1つが下記一般式(1)で表されることを特徴とする有機電界発光素子である。

【0014】

【化3】



【0015】式中、Fは光機能性化合物から誘導される有機基を表す。Dは2価の連結基を表す。R₁は水素、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基を表し、Qは加水分解性基を表す。aは1または2、bは1～4の整数、cは0または1である。

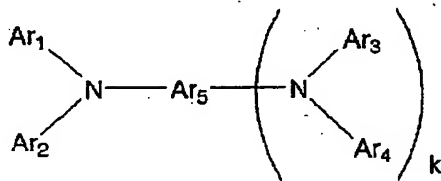
【0016】<2> 前記加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物の全てが、前記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする<1>に記載の有機電界発光素子である。

【0017】<3> 前記一般式(I)で表される化合物またはその誘導体の、光機能性化合物から誘導される有機基Fが、下記一般式(II)で表される化合物から誘導される有機基であることを特徴とする<1>または<2>のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

【0018】

【化4】

一般式(II)



【0019】式中、Ar₁～Ar₄は、それぞれ独立に置換若しくは未置換のアリール基を表し、Ar₁とAr₂、並びにAr₃とAr₄はそれぞれ環を形成してもよく、Ar₁は、置換若しくは未置換のアリール基またはアリーレン基を表す。但し、Ar₁～Ar₄のうち1～4個は、前記一般式(I)中の-D-Si(R₁)_(c)-Q_aで表される結合基と結合可能な結合手を有する。kは0または1である。

【0020】<4> 前記有機物薄膜層として、前記加水分解性を有する置換ケイ素を持つ化合物またはその誘導体を含む架橋硬化膜からなる層を、2層以上有することを特徴とする<1>～<3>のいずれかに記載の有機電界発光素子である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、図面を用いて本発明の有機EL素子を詳細に説明する。図1～3は、本発明の有機EL素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表すが、素子構成はこれに限られるものではない。以下、各構成部分ごとに、具体的に説明する。

【0022】-基板-

基板1は、有機EL素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエ

ステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合には、ガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により、有機EL素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側、若しくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保するのも好ましい態様の一つである。

【0023】-陽極-

基板1表面には陽極2が通常設けられるが、基板1が導電性を有する場合、当該基板1が陽極2を兼ねることとしてもよい。陽極2は、正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム、及び/または、スズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック等により構成される。陽極2は通常、スパッタリング法、真空蒸着法、メッキ法などにより形成されることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子等を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1表面に塗布することにより、陽極2を形成することもできる。陽極2は異なる物質を積層して形成することも可能である。

【0024】陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なるが、一般には透明性が高いほど望ましいため、可視光の透過率を、60%以上とすることが好ましく、80%以上とすることがより好ましい。この場合、厚みは、10～1000nmであることが好ましく、20～500nm程度であることがより好ましい。端面からのレーザー発振等のため、両電極間で光を反射させるなどの目的で、両電極を不透明とする場合には、基板1表面に上記より厚めの金属蒸着膜等を設けてもよいし、前記のように導電性を有する基板1を陽極2としてもよい。また、上記陽極2の表面に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0025】-有機物薄膜層-

<正孔注入層>本発明の代表例として挙げた、図1～3の素子構造においては、陽極2の表面に正孔注入層3が設けられる。この正孔注入層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光に対しての透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が、製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、上記一般的な条件以外に、車載表示用への応用を考えた場合には、100℃以上、より好ましくは120℃以上での耐熱性が、正孔注入層を含めた全ての有機物薄膜層に要求される。正孔注入

層に好ましく用いられる材料については、後述する。

【0026】正孔注入層3の膜厚は、5～3000nmであることが好ましく、10～2000nmであることがより好ましい。

【0027】なお、正孔注入層とは別に、以下に述べるような正孔輸送層を設ける場合もあるが、正孔注入層が正孔輸送層を兼ねる場合もある。この場合、両者を合わせて正孔注入輸送層という場合がある。

【0028】＜発光層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層＞図1の素子構造において、正孔注入層3の表面には、発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陰極7から注入された電子と正孔注入層3から輸送された正孔とを効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料により形成される。発光層5の膜厚は、10～200nmであることが好ましく、30～100nmであることがより好ましい。

【0029】本発明においては、素子の発光特性を向上させるために、図2に示すように、正孔輸送層4を正孔注入層3と発光層5との間に設けたり、さらには、図3に示すように、電子輸送層6を発光層5と陰極7との間に設けたりして、機能を分離する構成としてもよい。図2及び図3の機能分離型素子において、正孔輸送層4の材料としては、正孔注入層3からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が、製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0030】1. 加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物を含まない場合の層形成本発明の有機EL素子は、有機物薄膜層のうち、少なくとも1層が、加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物等を含む架橋硬化膜からなる層であり、当該化合物等を含まない層は、公知の方法に従って以下のように形成される。

【0031】本発明に用いられる前記一般式(1)で表される化合物以外に、正孔注入層3、あるいは正孔輸送層4に用いられる材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N'-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み、2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号明細書)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号明細

書)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、シラザン化合物(米国特許第4, 950, 950号明細書)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)等の公知の材料が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料としては、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート、ポリアニリンなどの導電性高分子等の高分子材料が挙げられる。

【0033】本発明に用いられる前記一般式(1)で表される化合物以外に、発光層5、電子輸送層6に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体(特開平6-322362号公報)、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ビススチリルアアリーレン誘導体(特開平2-247278号公報)、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体(特開平8-315983号公報)、シロール誘導体、オキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55, 1489, (1989))やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-*t*-ブチル-9, 10-N, N'-ジシアノアントラキノ

ンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等の公知の材料が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65, 3610, (1989))等が行われている。この方法の利点としては、1) 高発光効率の蛍光色素により発光効率が向上すること、2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変であること、3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能であること、4) 薄膜になりにくい蛍光色素も使用可能であること、等が挙げられる。

【0035】素子の駆動寿命を改善する目的に対して、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドーピングすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレんに代表されるナフタセン誘導体(特開平4-335087号公報)、キナクリドン誘導体(特開平5-70773号公報)、ペリレン等の縮合多環芳香族環(特開平5-198377号公報)を、ホスト材料に対して0.1~10質量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0036】発光層5のホスト材料に、上記ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の蛍光色素をドーピングする方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法とがある。

【0037】高分子系の発光層材料としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料とを混合した系等が挙げられる。

【0038】以上の材料を用いて、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、及び電子輸送層6を溶液塗布により形成する場合、結着樹脂を用いることができるが、該結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂の中から選択することができる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、シリコーン樹脂等を挙げると

とができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの結着樹脂は、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0039】正孔注入・正孔輸送層材料、発光・電子輸送層材料または発光・電子注入層材料の質量Aと結着樹脂の質量Bとの質量比(A:B)は、正孔注入・輸送層においては90:10~10:90の範囲であることが好ましい。また、発光・電子輸送層または発光・電子注入層においては90:10~10:90の範囲であることが好ましい。

【0040】さらに溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール等のアルコール類; 酢酸メチル、酢酸n-ブチル等のエステル類; ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類; アセトン、2-ブタノン等のケトン類; 塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類; テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状若しくは直鎖状のエーテル類; 等の通常の有機溶剤を、単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0041】前記正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、及び電子輸送層6は、通常は真空蒸着法やスピンコート等の方法により溶液塗布して薄膜形成される。真空蒸着法を用いる場合、所望の材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、材料を蒸発させ、ルツボに向き合って置かれた、基板表面に薄膜を形成する。

【0042】溶液塗布法を用いる場合、所望の材料を、所望の濃度で溶剤に溶解し、スピンコートやディップコート、インクジェットなどの方法により塗布する。この場合、各層を重ね塗りすることにより、下層が溶解してしまうのを避ける必要があること、あるいは、正孔・電子の注入効率を高めるため、各層の界面をできるだけ明確にする必要があること等から、下層を実質的に溶解しない溶剤を用いることが好ましいが、本発明に用いられる置換ケイ素基を持つ化合物を下層に用いる場合のように、下層が三次元架橋されている層であれば、下層の表面は溶剤に対する耐性が高いため、塗工に用いる溶剤は広範な範囲の中から選択が可能である。

【0043】2. 加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物を含む場合の層形成本発明においては、前記の正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、及び電子輸送層6のうち、少なくとも1層が、加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物、または、その誘導体を含む架橋硬化膜からなる層であり、かつ、前記加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物の少なくとも1つが、下記一般式(1)で表される化合物である必要がある。

【0044】

【化5】

一般式 (I)



【0045】式中、Fは光機能性化合物から誘導される有機基を表す。Dは2価の連結基を表す。R₁は水素、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基を表し、Qは加水分解性基を表す。aは1または2、bは1~4の整数、cは0または1である。

【0046】ここで、加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物とは、加水分解性基を有する置換ケイ素基を1つ以上有する化合物であり、該化合物、または、その誘導体を含む架橋硬化膜とは、それら化合物の少なくとも1種以上、またはその誘導体を含有する架橋硬化膜である。

【0047】架橋硬化膜を構成する加水分解性基を有する置換ケイ素基においては、一般式 (I) におけるaが1または2、すなわち加水分解性基Qが1つまたは2つであり、aが2であることが好ましい。aが1未満、すなわち0の場合は、加水分解性基Qが存在しなくなるため、架橋構造が形成されなくなってしまふ。aが2を越える、すなわち3の場合は、Siに3つの加水分解性基Qが存在することとなり、架橋反応後もシラノール基の残存が起こりやすい。従って、aが2である場合が、塗膜を適度に架橋し、残存シラノール基を低減するという観点から、最もバランスのとれた構造となる。

【0048】また、架橋硬化膜において、前述した残存シラノール基の影響を最も少なくするためには、前記加水分解性基を有する置換ケイ素基の全てが、一般式 (I) で表される基であることが好ましい。

【0049】さらに、一般式 (I) に表される化合物を用いる場合には、塗膜の架橋度を高めるという観点から、当該化合物の少なくとも1つが、分子内に2つ以上の置換ケイ素基を有する、すなわち一般式 (I) におけるbが、2以上の化合物であることが好ましい。

【0050】本発明においては、前記架橋膜を構成する置換ケイ素基を持つ化合物自体が、正孔輸送性、発光性、電子輸送性を有することが好ましく、そのため一般式 (I) におけるFは、正孔輸送能を有する基、または電子輸送能を有する基であることが好ましい。特に、正孔輸送能を有する基として具体的には、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物や、キノン系化合物、フルオレノン系化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物など光キャリア輸送特性を有する構造が挙げられる。電子輸送能を有する基として具体

(7)

特開2003-197377

12

的には、キノン系化合物、フルオレノン系化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物などから誘導される有機基が挙げられる。

【0051】一般式 (I) における-Si(R₁)_(3-a)Q_aは、加水分解性基を有する置換ケイ素基を表すが、この置換ケイ素基は、Si基により、互いに架橋反応を起こして、3次元的なSi-O-Si結合、すなわち無機ガラス質ネットワークを形成するためのものである。

【0052】一般式 (I) におけるDは、光電特性を付与するためのFを、3次元的な無機ガラス質ネットワークに結合させるためのものである。当該Dで表される2価の連結基は、Fで表される基とAで表される基とを直接結合する場合には不要（一般式 (I) におけるc=0）であるが、堅さの反面、脆さも有する無機ガラス質ネットワークに適度な可とう性を付与し、膜をアモルファス化して製膜性を向上させるという働きを有する。また、Dで表される連結基を有する場合には、一般式 (I) で表される化合物の溶解性、相溶性が向上するという利点もある。

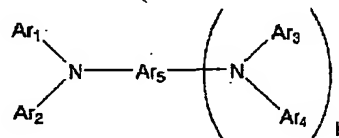
【0053】具体的には、nを1から15の整数とした場合の-C_nH_{2n}-, -C_nH_(2n-2)-, -C_nH_(2n-4)-で表される2価の炭化水素基、-COO-, -S-, -O-, -CH₂-C₆H₄-, -N=CH-, -(C₆H₄)_n-(C₆H₄)-, 及びこれらの組み合わせや、置換基を導入したものなどが使用される。

【0054】一般式 (I) で示される化合物の中で、Fが一般式 (II) で表される化合物は、特に優れた正孔輸送性と機械的特性とを示すため好ましい。

【0055】

【化6】

一般式 (II)

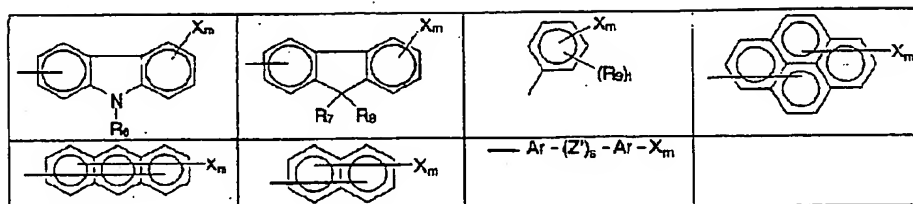


【0056】一般式 (II) 中、Ar₁~Ar₄は、それぞれ独立に置換若しくは未置換のアリール基を表し、Ar₅は、置換若しくは未置換のアリール基またはアリーレン基を表す。但し、Ar₁~Ar₅のうち1~4個は、前記一般式 (I) 中の-D-Si(R₁)_(3-a)Q_aで表される結合基と結合可能な結合手を有する。kは0または1を表す。

【0057】一般式 (II) 中、Ar₁~Ar₄として具体的には、下記構造群1に挙げられるものが好ましい。

【0058】

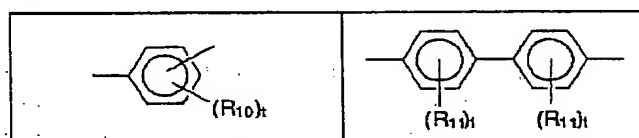
【化7】

13
構造群 1

【0059】上記構造群1中、Arとしては、下記構造群2に挙げられるものが好ましい。

*10 【化8】

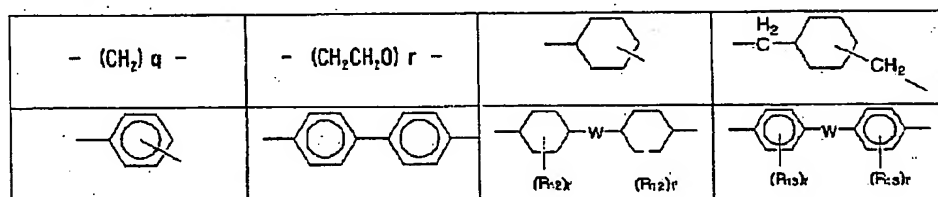
構造群 2



【0061】また、前記構造群1中、Z' は下記構造群3に挙げられるものが好ましい。

※ 【化9】

構造群 3



【0063】ここで、R₆は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基若しくは炭素数1～4のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数7～10のアラルキル基を表す。R₇～R₁₁は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、若しくは炭素数1～4のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数7～10のアラルキル基、ハロゲンを表す。m及びsはそれぞれ独立に0または1を表し、★

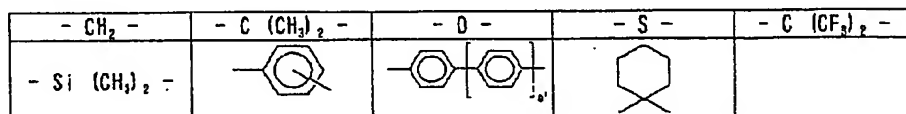
★q及びrはそれぞれ独立に1～10の整数、t、t'はそれぞれ独立に1～3の整数を表す。ここで、Xは一般式(Ⅰ)の定義で既に示した-D-Si(R₁)_(3-s)Qと同様である。

【0064】また、前記構造群3中、Wは下記構造群4に挙げられるものが好ましい。

【0065】

【化10】

構造群 4



【0066】ここで、s'は0～3の整数を表す。

【0067】一般式(Ⅱ)におけるAr₁の具体的な構造としては、k=0の時は、前記Ar₁～Ar₄のm=1の構造が、k=1の時は、前記Ar₁～Ar₄のm=0の構造が挙げられる。一般式(Ⅱ)の化合物の具体例を、各置換基を特定することで表1～17に示すが、これらに

限定されるものではない。なお、表中Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、iPrはイソプロピル基を表す。

【0068】

【表1】

15

16

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
1	0			—	—		$-\text{CH}=\text{NCH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$
2	0			—	—		$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
3	0			—	—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
4	0			—	—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
5	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
6	0			—	—		$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$

【0069】

* * 【表2】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
7	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
8	0			—	—		$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
9	0			—	—		$-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
10	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
11	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
12	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{OMe})$

【0070】

【表3】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
13	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHSiMe}(\text{OEt})_2$
14	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$
15	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
16	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
17	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
18	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2(\text{OMe})$

[0071]

* * [表4]

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
19	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}(\text{OEt})_2$
20	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2(\text{OEt})$
21	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_4\text{SiPh}(\text{OMe})_1$
22	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2(\text{OIPr})$
23	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
24	1						$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$

[0072]

[表5]

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
25	1						$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
28	1						$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$
27	1						$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$
28	1						$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
29	1						$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$
30	1						$-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$

【0073】

* * 【表6】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
31	1						$-\text{CH}_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$
32	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$
33	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
34	1						$-\text{CH}=\text{CHSiMe}_2(\text{OEt})_2$
35	1						$-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$
38	1						$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$

【0074】

【表7】

21

22

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
37	1						$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
38	1						$-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
39	1						$-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
40	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}(\text{OEt})_2$
41	1						$-(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_2(\text{OEt})$
42	1						$-(\text{CH}_2)_4\text{SiPh}(\text{OMe})_2$

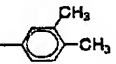
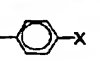

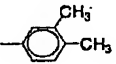
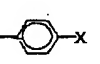

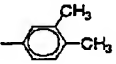
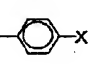

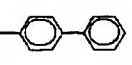
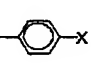

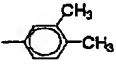
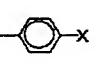

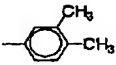
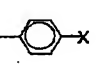

[0075]

* * [表8]

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
43	0			—	—		$-\text{CH}=\text{NCH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$
44	0			—	—		$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
45	0			—	—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
46	0			—	—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
47	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
48	0			—	—		$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$

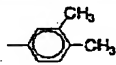
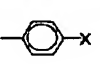

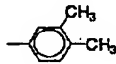
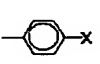

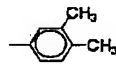
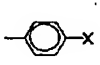

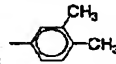
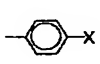

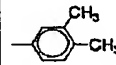
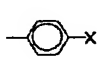

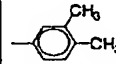
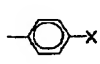

[0076]

[表9]

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
49	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
50	0			—	—		$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
51	0			—	—		$-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
52	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
53	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
54	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2(\text{OMe})$

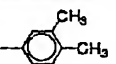
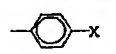
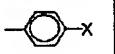
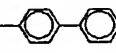
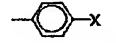
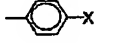
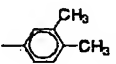
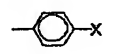
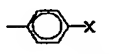
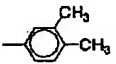
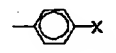
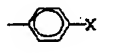
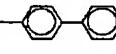

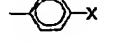
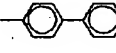

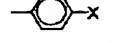
[0077]

* * [表10]

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
55	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHSiMe}(\text{OEt})_2$
56	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$
57	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
58	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
59	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
60	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2(\text{OMe})$

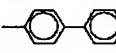

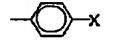
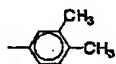
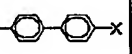
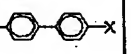
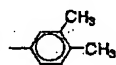
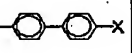
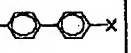
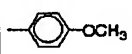
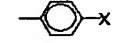
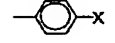
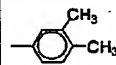
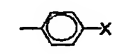
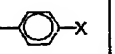
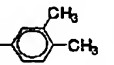
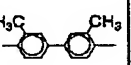
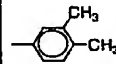
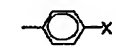
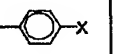
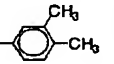
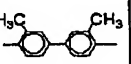
[0078]

[表11]

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
61	0			—	—		$-(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$
62	0			—	—		$-(CH_2)_3SiMe_2(OEt)$
63	0			—	—		$-(CH_2)_4SiPh(OMe)_2$
64	0			—	—		$-\text{CH}=\text{NCH}_2-$ $-\text{Si}(OMe)_2\text{Me}$
65	0						$-(CH_2)_2\text{COO}-$ $-(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$
66	0						$-(CH_2)_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2(OMe)$

【0079】

* * 【表12】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
67	0						$-(CH_2)_2\text{COO}-$ $-(CH_2)_3SiMe_2(OMe)$
68	0			—	—		$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(OMe)_2$
69	0			—	—		$-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-(CH_2)_2SiMe_2(OMe)_2$
70	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}(OMe)_2$
71	1						$-(CH_2)_2\text{COO}-$ $-(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$
72	1						$-(CH_2)_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2(OMe)$

【0080】

【表13】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
73	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe_2(OMe)$
74	1						$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-SiMe(OMe)_2$
75	1						$-(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$
76	1						$-O(CH_2)_3-$ $-SiMe(OMe)_2$
77	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$
78	1						$-(CH_2)_2COOCH_2-$ $-C_6H_4SiMe_2(OMe)$

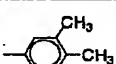


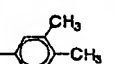
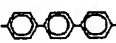
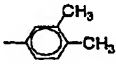


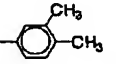
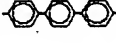
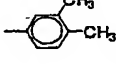


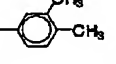
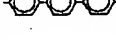
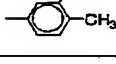


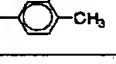
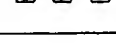



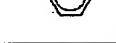
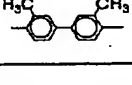
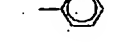
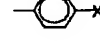

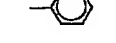
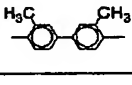
【0081】

* * 【表14】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
79	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe_2(OMe)$
80	1						$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-SiMe(OMe)_2$
81	1						$-(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$
82	1						$-O(CH_2)_3-$ $-SiMe(OMe)_2$
83	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$
84	1						$-(CH_2)_2COOCH_2-$ $-C_6H_4SiMe_2(OMe)$

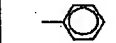
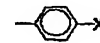

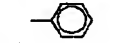
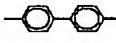
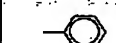
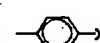


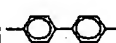





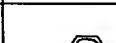





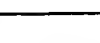


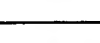
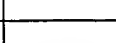
【0082】

【表15】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
85	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe_2(OMe)$
86	0						$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-SiMe(OMe)_2$
87	1						$-(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$
88	1						$-O(CH_2)_3-$ $-SiMe(OMe)_2$
89	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$
90	1						$-(CH_2)_2COOCH_2-$ $-C_6H_4SiMe_2(OMe)$

[0083]

* * [表16]

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
91	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe_2(OMe)$
92	1						$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-SiMe(OMe)_2$
93	1						$-(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$
94	1						$-O(CH_2)_3-$ $-SiMe(OMe)_2$
95	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$
96	0			—	—		$-(CH_2)_2COOCH_2-$ $-C_6H_4SiMe_2(OMe)$

[0084]

[表17]

31		32					
化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
97	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe_2(OMe)$
98	0			—	—		$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-SiMe(OMe)_2$
99	0			—	—		$-(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$
100	0			—	—		$-O(CH_2)_3-$ $-SiMe(OMe)_2$
101	1						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3SiMe(OMe)_2$
102	1						$-(CH_2)_2SiMe(OEt)_2$

【0085】なお、前記化合物は主として正孔注入層、正孔輸送層材料として用いられるものであるが、例示化合物83、87等は発光層材料としても用いることができるものである。

【0086】一方、一般式(I)で表される化合物のうち、発光層材料、電子輸送層材料として用いることができるものの具体例を、表18にまとめて示す。これらのうち、例示化合物103、104、107、109は発

光層材料として用いることができる材料である。また、例示化合物105、106、111、112は電子輸送層材料として用いることができる材料である。なお、例示化合物108、110、113は発光層材料、電子注入・発光層材料としても、電子輸送層材料としても用いることができる。

【0087】

【表18】

化合物	構造式
103	
104	
105	
106	
107	
108	
109	
110	
111	
112	
113	

【0088】本発明における有機EL素子は、有機物薄膜層のうち少なくとも1層が、加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物、または、その誘導体からなる架橋硬化膜からなるものであるが、全ての層が当該架橋硬化膜からなるものであってもよい。一方、全ての層が当該架橋硬化膜からなるものでない場合は、少なくとも当該架橋硬化膜からなる層は、溶液塗布により形成される層の下層であることが好ましい。例えば、図1において、発光層5が溶液塗布により形成される場合の正孔注入層3等である。特に、当該架橋硬化膜の下層が、蒸着

により形成されている場合には、当該架橋硬化膜を蒸着層の表面に形成することで蒸着層表面の凹凸が平滑化されるのに加え、当該架橋硬化膜表面にさらに溶液塗布膜を形成しても、該塗布膜表面でも平滑性が維持されるという利点がある。

【0089】また、有機物薄膜層が複数である場合には、上記架橋硬化膜からなる層が2層以上含まれることが好ましい。例えば、図2における正孔注入層3と正孔輸送層4とである。この場合、特に全層が溶液塗布により形成される場合には、正孔注入層3のみが当該架橋硬

化膜からなる層であると、塗布により正孔輸送層4表面に発光層5を形成することが困難になるばかりでなく、形成できても正孔輸送層4と発光層5との界面が不明確となるため、EL素子としての十分な輝度、耐久性が得られない場合がある。

【0090】従って、前記2層以上が置換ケイ素基を持つ化合物を含む架橋硬化膜からなるという場合の当該2層は、基板表面に順次層形成するときの、少なくとも基板側からの2層であることが好ましい。

【0091】本発明に用いられる一般式(I)で表される化合物は、単独で正孔注入層、発光層等を形成できるものであるが、キャリアの注入・輸送効率、発光効率を高める等の目的で、前記公知の正孔注入・輸送層または発光・電子輸送層材料を混合(ドーブ)して用いることができる。この場合、前記公知の正孔注入・輸送層または発光・電子輸送層材料の質量Aと一般式(I)で表される化合物の質量Bとの質量比(A:B)は、正孔注入・輸送層においては90:10~0:100であることが好ましく、70:30~0:100であることがより好ましい。発光・電子輸送層においては95:5~0:100であることが好ましく、70:30~0:100であることがより好ましい。

【0092】また、一般式(I)で表される化合物と共に硬化可能であれば、各層の結着樹脂として他の樹脂を混合することができる。用いられる樹脂としては特に制限はないが、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0093】さらに、一般式(I)で表される化合物は、成膜性、可とう性を調整するなどの目的から、他のカップリング剤、フッ素化合物などを混合して用いてもよい。このような化合物として、各種シランカップリング剤、及び市販のシリコン系ハードコート剤を用いることができる。

【0094】前記シランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、等を用いることができる。市販のシリコン系ハードコート剤としては、KP-85、X-40-9740、X-40-2239(以上、信越シリコン社製)、及びAY42-440、AY42-441、AY49-208(以上、東レダウコーニング社

製)、などを用いることができる。また、撥水性などの付与のために、(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、3-(ヘプタフルオロイソプロポキシ)プロピルトリエトキシシラン、1H,1H,2H,2H-パーフルオロアルキルトリエトキシシラン、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリエトキシシラン、などの含フッ素化合物を加えてもよい。

【0095】シランカップリング剤は任意の量で使用できるが、含フッ素化合物の量は、フッ素を含まない化合物に対して10質量%以下とすることが望ましい。これを越えると、架橋硬化膜の成膜性に問題が生じる場合がある。

【0096】その他、必要に応じてチタンキレート化合物、チタネートカップリング剤などの有機チタン化合物;アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカップリング剤などの有機アルミニウム化合物;アンチモンアルコキシド化合物、アルミニウムチタンアルコキシド化合物などの有機金属化合物等を使用することができる。

【0097】これらのコーティング液の調製は、無溶媒で行うか、必要に応じてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等が使用できるが、好ましくは沸点が100℃以下のものであり、任意に混合しての使用もできる。溶剤量は任意に設定できるが、少なすぎると一般式(I)で表される化合物が析出しやすくなるため、一般式(I)で表される化合物1質量部に対し0.5~30質量部、好ましくは1~20質量部で使用される。

【0098】コーティング液調製においては、-Si(R₁)_{3-n}Q_nをあらかじめ加水分解し、-Si(R₁)_{3-n}(OH)_nとする目的で、一般式(I)の化合物と、必要に応じてその他の化合物と、を固体触媒に接触させて反応させるが、反応温度及び時間は原料の種類によっても異なり、通常は0~100℃で行われ、10~70℃で行うことがより好ましく、15~50℃の温度で行うことが特に好ましい。反応時間に特に制限はないが、反応時間が長くなるとゲル化を生じ易くなるため、10分から100時間の範囲で行うことが好ましい。

【0099】一般式(I)で表される化合物と結合可能な基を有するポリマーを添加する場合、固体触媒と上記ポリマーとが同時に存在すると著しくゲル化を促進し、コーティングが困難となる場合があるため、固体触媒を除去した後に添加することが好ましい。このような固体触媒は、触媒成分が一般式(I)の化合物溶液、その他の化合物、溶媒等のいずれにも不溶であるものであれ

ば、特に限定されない。系に不溶な固体触媒としては、以下のような触媒を用い、あらかじめ加水分解することができる。

【0100】・陽イオン交換樹脂：アンバーライト15、アンバーライト200C、アンバーリスト15（以上、ローム・アンド・ハース社製）；ダウエックスMW C-1-H、ダウエックス88、ダウエックスHCR-W2（以上、ダウ・ケミカル社製）；レバチットSPC-108、レバチットSPC-118（以上、バイエル社製）；ダイヤイオンRCP-150H（三菱化成社製）；スミカイオンKC-470、デュオライトC26-C、デュオライトC-433、デュオライト-464（以上、住友化学工業社製）；ナフィオン-H（デュボン社製）など。

・陰イオン交換樹脂：アンバーライトIRA-400、アンバーライトIRA-45（以上、ローム・アンド・ハース社製）など。

・プロトン酸基を含有する基が表面に結合されている無機固体： $Zr(O, PCH_2, CH_2, SO_3H)_2$ 、 $Th(O, PCH_2, CH_2, COOH)_2$ など。

・プロトン酸基を含有するポリオルガノシロキサン：スルホン酸基を有するポリオルガノシロキサンなど。

・ヘテロポリ酸：コバルトタングステン酸、リンモリブデン酸など。

・イソポリ酸：ニオブ酸、タンタル酸、モリブデン酸など。

・単元系金属酸化物：シリカゲル、アルミナ、クロミタ、ジルコニア、 CaO 、 MgO など。

・複合系金属酸化物：シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、ゼオライト類など。

・粘土鉱物：酸性白土、活性白土、モンモリロナイト、カオリナイトなど。

・金属硫酸塩： $LiSO_4$ 、 $MgSO_4$ など。

・金属リン酸塩：リン酸ジルコニア、リン酸ランタンなど。

・金属硝酸塩： $LiNO_3$ 、 $Mn(NO_3)_2$ など。

・アミノ基を含有する基が表面に結合されている無機固体：シリカゲル上にアミノプロピルトリエトキシシランを反応させて得られた固体など。

・アミノ基を含有するポリオルガノシロキサン：アミノ変性シリコーン樹脂など。

【0101】これらの触媒のうち、少なくとも1種を用いて加水分解縮合反応を行わせる。これらの触媒を固定床中に設置し、反応を流通式で行うこともできるし、バッチ式で行うこともできる。触媒の使用量は、特に限定されないが、加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物の合計量に対して、0.1～20質量%であることが好ましい。

【0102】加水分解縮合させる際の水の添加量は、特に限定されないが、生成物の保存安定性や、さらに重合

に供する際のゲル化抑制に影響するため、好ましくは、一般式(I)で表される化合物の加水分解性基をすべて加水分解するに必要な理論量に対して30～500%、さらに50～300%の範囲とすることが好ましい。水の添加量が500%よりも多い場合、生成物の保存安定性が悪くなったり、析出しやすくなる。一方、水の添加量が30%より少ない場合、未反応物が増大してコーティング液塗布時、硬化時に相分離を起こしたり、塗膜の強度低下を起こしやすい。

【0103】硬化の際には、所望により硬化触媒を添加することができる。硬化触媒としては、塩酸、酢酸、リン酸、硫酸などのプロトン酸；アンモニア、トリエチルアミン等の塩基；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、オクエ酸第一錫等の有機錫化合物；テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の有機チタン化合物；アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物；有機カルボン酸の鉄塩、マンガン塩、コバルト塩、亜鉛塩、ジルコニウム塩等が挙げられるが、保存安定性の点で金属化合物が好ましく、さらに、金属のアセチルアセトナート、あるいは、アセチルアセテートが好ましい。硬化触媒の使用量は任意に設定できるが、保存安定性、特性、強度などの点で加水分解性基を有する置換ケイ素基を持つ化合物の合計量に対して0.1～20質量%であることが好ましく、0.3～10質量%であることがより好ましい。

【0104】硬化温度は、任意に設定できるが、所望の強度を得るためには60℃以上、より好ましくは80℃以上に設定される。硬化時間は、必要に応じて任意に設定できるが、10分～5時間が好ましい。また、硬化反応を行ったのち、高湿度状態に保ち、特性の安定化を図ることも有効である。さらに、用途によっては、ヘキサメチルジシラザンや、トリメチルクロロシランなどを用いて表面処理を行い、疎水化することもできる。

【0105】-陰極-

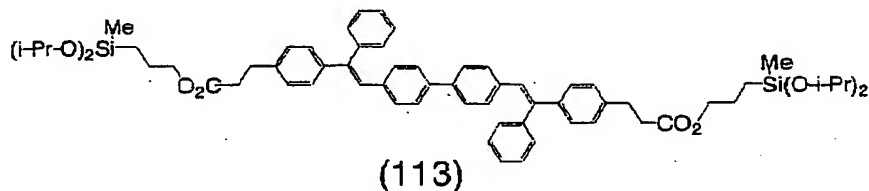
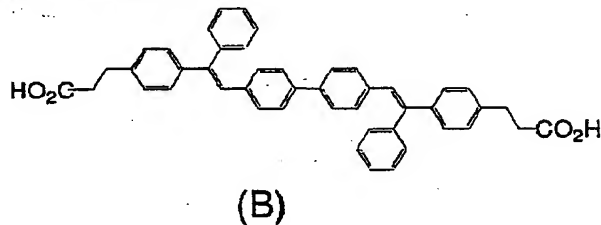
陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属、またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0106】陰極7の形成は、陽極2と同様の方法により行うことができる。また、膜厚についても、通常、陽極2と同程度である。

【0107】低仕事関数金属から成る陰極7を保護する目的で、この表面にさらに、仕事関数が高く、大気に対して安定な金属層を積層することは、素子の安定性を増すために有効である。この目的のために、アルミニウ

ム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。さらに、陰極7と発光層5または電子輸送層6との界面に、 LiF 、 MgF_2 、 Li_2O 等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70, 152, (1997))、特開平10-74586号公報、IEEE Trans. Electron Devices, 44, 1245 (1997))。

【0108】図1~3は、本発明で採用される素子構造の一例であって、本発明は、これらの構造に何ら限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、即ち、基板1表面に陰極7、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順で積層することも可能であり、既述したように、少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に、本発明の有機EL素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示したものについても、前記各構成層を逆の構造に積層することも可能である。さらに、この素子の寿命を高めるため、樹脂あるいは金属等の材料で素子全体を封じ、大気や水から保護する封止層を形成することや、素子自体を真空系中で動作させる構造とすること*



【0112】(実施例1) まず、厚さ150nmのITO膜を設けたガラス基板を用意し、プラズマ洗浄機(BP1、サムコインターナショナル社製)を用い、酸素プラズマにて30秒間洗浄した。例示化合物(81)1部を、イソプロピルアルコール5部、テトラヒドロフラン3部、及び蒸留水0.2部の混合液に溶解させ、イオン交換樹脂(アンバーリスト15E)0.5部を加え、室温で攪拌し、24時間加水分解を行った。イオン交換樹脂をろ過した後、アルミニウムトリスアセチルアセトナート0.05部を加え、溶解した。この溶液を、回転数300rpmで前記ガラス基板表面にスピンコートした後、170℃で1時間加熱し、硬化することにより、

*も可能である。

【0109】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の説明において、「部」はすべて「質量部」を意味する。

【0110】-合成例1〔例示化合物113〕-

下記実施例6及び7で用いた例示化合物113は、以下のようにして得た。容量1lのフラスコに、下記構造式(B)で示される化合物64g、炭酸カリウム28g、3-ヨードプロピルメチルジイソプロポキシシラン68g、及びN,N-ジメチルホルムアミド700mlを入れ、窒素気流下、90℃で4時間加熱攪拌した。反応終了後、5lの水に上記反応液を注ぎ、トルエンで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、下記構造式(113)で示される化合物を54g得た。この化合物の赤外吸収(IR)スペクトルを図4に示す。

【0111】

【化11】

膜厚150nm(触針膜厚計にて測定)の正孔注入輸送層を形成した。次に、この正孔注入輸送層表面に、発光層の材料として、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq)を50nmの厚さに真空蒸着した後、発光層表面にマグネシウム・銀合金電極を200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子1を作製した。

【0113】上記有機EL素子1のITO電極を陽極とし、マグネシウム・銀合金電極を陰極として、直流10Vを印加し、輝度を測定した。また、初期輝度が100cd/m²となるように電圧を設定し、その電圧を維持した時の、輝度が80cd/m²に低下するまでの時間と、その際のダークスポットの発生状況を調べた。な

お、輝度の測定は、室温下で行った。結果を表19に示す。

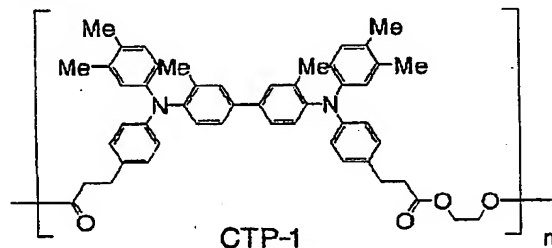
【0114】(実施例2) 例示化合物(75) 0.5部及び例示化合物(103) 0.01部を、イソプロピルアルコール5部、テトラヒドロフラン3部、及び蒸留水0.1部の混合液に溶解させ、イオン交換樹脂(アンバーリスト15E) 0.1部を加え、室温で攪拌し、24時間加水分解を行った。イオン交換樹脂をろ過した後、アルミニウムトリシアセチルアセトナート0.01部を加え、溶解した。実施例1と同様に、正孔注入輸送層まで作製したガラス基板を用い、前記溶液を回転数300rpmで正孔注入輸送層表面にスピンコートした後、170℃で1時間加熱し、硬化することにより、膜厚50nm(触針膜厚計にて測定)の発光層を形成した。次に、この発光層表面にトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq)を50nmの厚さに真空蒸着し、電子輸送層を形成した。さらにこの電子輸送層表面にマグネシウム・銀合金電極を200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子2を作製した。

【0115】上記有機EL素子2について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表19に示す。

【0116】(実施例3) 下記構造で示されるポリマーCTP-1(分子量はスチレン換算の質量平均分子量(Mw)で56000、モノマーの酸化電位は飽和カロメル電極(SCE)に対し0.79V) 50mgと、トリス(4-プロモフェニル)アンモニウムヘキサクロロアンチモネート(TBAHA) 5mgと、をジクロロメタン1mlに溶解した。この溶液を、実施例1で用いた洗浄後のガラス基板の表面に回転数1000rpmでスピンコートした後、120℃で1時間加熱し、膜厚700nm(触針膜厚計にて測定)の正孔注入輸送層を形成した。さらに、実施例2と同様にして、この表面に発光層、電子輸送層、陰極を形成し、有機EL素子3を作製した。

【0117】

【化12】



【0118】上記有機EL素子3について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表19に示す。

【0119】(実施例4) ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン] 10mgをジクロロメタン1mlに溶解した。実施例1と同様に、正孔注入輸送層まで作成したガラス

基板を用い、前記溶液を回転数1000rpmで正孔注入層表面にスピンコートした後、120℃で1時間加熱し、膜厚60nmの発光層を形成した。さらにその表面に、カルシウム電極を300nmの厚さに蒸着し、有機EL素子4を作製した。

【0120】上記有機EL素子4について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表19に示す。

【0121】(実施例5) 実施例3で用いたポリマー(CTP-1) 0.05gをジクロロメタン2mlに溶解した。この溶液を実施例1で用いた洗浄後のガラス基板表面に回転数1000rpmでスピンコートした後、120℃で1時間加熱し、膜厚200nm(触針膜厚計にて測定)の正孔注入輸送層を形成した。この表面に、実施例2と同様にして発光層を形成し、さらにその表面に、マグネシウム・銀合金電極を200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子5を作製した。

【0122】上記有機EL素子5について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表19に示す。

【0123】(実施例6) 例示化合物(81) 1部を、イソプロピルアルコール5部、テトラヒドロフラン3部、及び蒸留水0.2部の混合液に溶解させ、イオン交換樹脂(アンバーリスト15E) 0.5部を加え、室温で攪拌し、24時間加水分解を行った。イオン交換樹脂をろ過した後、アルミニウムトリシアセチルアセトナート0.05部を加え、溶解した。この溶液を、実施例1で用いた洗浄後のガラス基板の表面に回転数300rpmでスピンコートしたのち、170℃で1時間加熱し、硬化することにより、膜厚150nm(触針膜厚計にて測定)の正孔注入輸送層を形成した。次に、前記例示化合物(113) 1部を、イソプロピルアルコール5部、テトラヒドロフラン3部、蒸留水0.2部の混合液に溶解させ、イオン交換樹脂(アンバーリスト15E) 0.5部を加え、室温で攪拌し、24時間加水分解を行った。イオン交換樹脂をろ過した後、アルミニウムトリシアセチルアセトナート0.05部を加え、溶解した。この溶液を、前記正孔注入輸送層表面に回転数500rpmでスピンコートしたのち、170℃で1時間加熱し、硬化することにより、膜厚100nm(触針膜厚計にて測定)の発光層を形成した。この発光層表面に、電子輸送層の材料としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq)を50nmの厚さに真空蒸着したのち、マグネシウム・銀合金陰極を200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子6を作製した。

【0124】上記有機EL素子6について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表19に示す。

【0125】(実施例7) 前記CTP-1を50mgと、トリス(4-プロモフェニル)アンモニウムヘキサクロロアンチモネート(TBAHA) 5mgと、をジクロロメタン1mlに溶解した。この溶液を、実施例1で用いた洗浄後のガラス基板の表面に回転数1000rpm

mでスピンコートしたのち、120℃で1時間加熱し、膜厚700nm（触針膜厚計にて測定）の正孔注入輸送層を形成した。次に、前記例示化合物（113）1部を、イソプロピルアルコール5部、テトラヒドロフラン3部、蒸留水0.2部の混合液に溶解させ、イオン交換樹脂（アンバーリスト15E）0.5部を加え、室温で攪拌し、24時間加水分解を行った。イオン交換樹脂をろ過した後、アルミニウムトリスアセチルアセトナート0.05部を加え、溶解した。この溶液を、前記正孔注入輸送層表面に回転数700rpmでスピンコートしたのち、170℃で1時間加熱し、硬化することにより、膜厚60nm（触針膜厚計にて測定）の電子注入・発光*

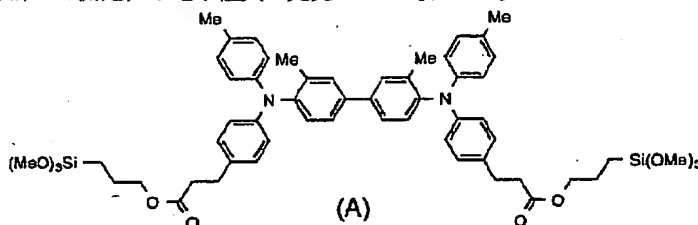
*層を形成した。この電子注入・発光層表面に、マグネシウム・銀合金陰極を200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子7を作製した。

【0126】上記有機EL素子7について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表19に示す。

【0127】（比較例1）実施例2において、例示化合物（75）を下記化合物（A）に代えて発光層を形成した以外は、実施例2と同様にして有機EL素子を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表19に示す。

【0128】

【化13】



【0129】（比較例2）実施例5において、例示化合物（75）を上記化合物（A）に代えて発光層を形成した以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表19に示す。

【0130】

【表19】

	10V印加時の初期輝度 (cd/m ²)	80cd/m ² に低下する までの時間 (h.r)	80cd/m ² に低下時のダークスポット発生状況
実施例1	160	210	わずかに発生
実施例2	190	300	発生なし
実施例3	210	340	発生なし
実施例4	230	350	発生なし
実施例5	180	290	発生なし
実施例6	180	270	発生なし
実施例7	170	250	発生なし
比較例1	190	140	多数発生
比較例2	180	100	多数発生

【0131】

【発明の効果】以上により、本発明によれば、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期間に亘って安定な発光特性を維持することができる。有機電界発光素子を提供することができる。さらに、その有機電界発光素子を、溶液塗布による積層で容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機電界発光素子の一例を示す拡大断面図である。

【図2】 本発明の有機電界発光素子の一例を示す拡大断面図である。

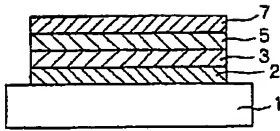
【図3】 本発明の有機電界発光素子の一例を示す拡大断面図である。

【図4】 例示化合物113の赤外吸収スペクトルである。

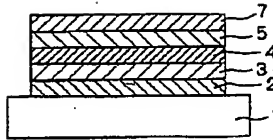
【符号の説明】

- 1：基板
- 2：陽極
- 3：正孔注入層
- 4：正孔輸送層
- 5：発光層
- 6：電子輸送層
- 7：陰極

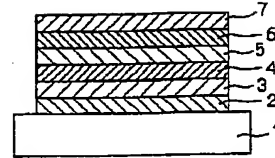
【図1】



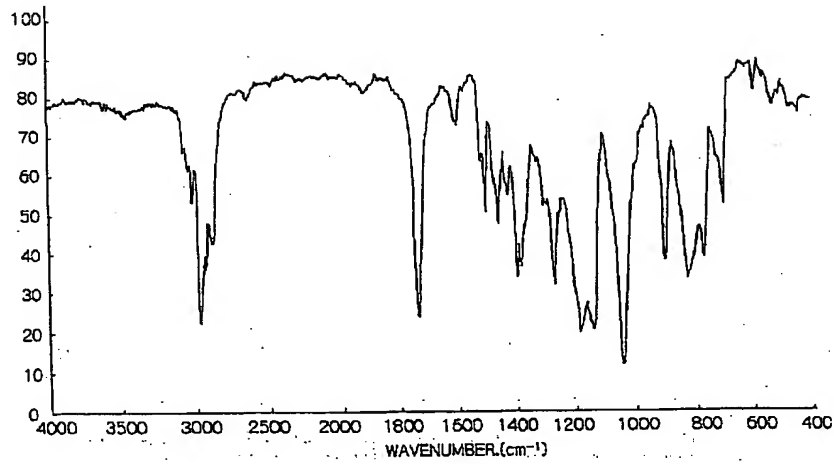
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
// C 0 7 F 7/18

識別記号

F I
C 0 7 F 7/18

テーマコード(参考)
W

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB11 AB13 AB14
AB18 CB01 CB04 DB03 FA01
4H049 VN01 VP02 VQ21 VR22 VR42
VJ20
4J035 BA11 CA01N CA01U CA061
CA07U CA201 CA221 CA261
HA02 HA03 HA06 HB01 LB20